

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Publication of Unexamined Patent Application:

No. 38371-1982

5 (12) PUBLICATION OF UNEXAMINED PATENT APPLICATION (A)

(51) Int. Cl. ³	Identification	Intraoffice Reference No.
C 04 B 35/14	symbol	6375-4G
35/18		6375-4G

10 Number of inventions - 1

Examination requested - Yes

(54) Cordierite ceramic composition

(21) Patent Application No.: 112846/1980

15 (22) Date of Application: August 16, 1980

(72) Inventor: Shiro Sano

No. 60, Sanchome, Kurokawahondori, Kita-ku, Nagoya-shi

(71) Applicant for Patent: Director of Agency of Industrial Technology

20 (74) Designated Representative: Head of Nagoya Industrial Technical Experiment Station, Agency of Industrial Technology

SPECIFICATION

1. Title of the Invention:

25 Cordierite ceramic composition

2. Scope of Claim for Patent:

A cordierite ceramic composition formed by adding 001
- 10 parts of one species or two species selected from among
substances destined to form lanthanum oxide and cerium oxide
30 by being fired to 100 parts of a base component composed of
5 - 17 weight % of MgO, 30 - 53 weight % of Al₂O₃, and 43 -
60 weight % of SiO₂.

3. Detailed Description of the Invention:

This invention relates to a cordierite ceramic composition which easily fires and manifests low thermal expansion.

5 Generally, the cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$) shows very low thermal expansion over a wide temperature range and possesses an outstanding ability to resist the thermal shock arising from exposure to a sudden temperature change. The cordierite quality ceramics, therefore, have been widely
10 applied to such heat-resisting appliances as kettles and stoves and utensils serving to resist thermal shock as well as honeycomb structures for heat exchangers.

 This invention, by causing an cordierite composition formed of MgO , Al_2O_3 , and SiO_2 to contain therein lanthanum
15 oxide, cerium oxide, or a combination, is enabled to facilitate firing of itself and lower the thermal expansion coefficient thereof further.

 Specifically, the cordierite quality ceramics of this invention is formed by preparing a base component composed
20 of 5 - 17 % of MgO , 30 - 53 % of Al_2O_3 , and 43 - 60 % of SiO_2 respectively by weight and causing 100 parts of the base component to contain therein 0.01 - 10 parts of lanthanum oxide, cerium oxide, or a combination thereof.

 The cordierite is obtained by firing a compound having
25 a chemical composition approximate closely thereto in a batch mixer. It nevertheless is not easily sintered. It is reported in the literature that the production of a cordierite ceramics of fine quality which is dense in texture and devoid of ability to absorb water requires the range of a firing
30 temperature to be kept within a narrow span of about 20°C . The retention of the range of the firing temperature within such a narrow span, however, is at a disadvantage in not quite

practicable. The disadvantage mentioned above, therefore, is eliminated by adding alumina, zirconia compound, or aluminum titanate, for example, in advance to the compound prepared for the production of the cordierite. While the
5 method of this type has the advantage of allowing the ceramic to be obtained at a low temperature, it is at a disadvantage in suffering the thermal expansion coefficient of the produced ceramics to exceed the magnitude proper for the cordierite.

Generally, a lithium type additive is used for the purpose
10 of enabling the ceramics to acquire a thermal expansion coefficient smaller than the magnitude proper for the cordierite. Since this additive is alkaline in nature and consequently deficient in heat resistance, it inevitably suffers the electric insulating property thereof to be
15 degraded at an elevated temperature.

This invention, by adding the oxides of lanthanum and cerium, i.e. the elements which are currently least expensive in all the rare earth elements, either singly or in the form of a combination of two or more members to the cordierite
20 composition, makes it possible to obtain easily a cordierite quality ceramics which sinters easily, avoids increasing the thermal expansion coefficient, possesses an ability to resist fire, and induces no degradation of the electric insulation at an elevated temperature. Thus, this invention permits
25 production of a cordierite quality ceramics possessed of an expected quality.

The cordierite quality ceramics is frequently used at present as modified to the composition of a mullite quality cordierite with a view to overcoming the drawback of inherently
30 restricting the range of sintering temperature. As regards $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ which is the theoretical composition of cordierite, $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \cdot 5.7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \cdot$

4.3Al₂O₃ · 7.2SiO₂, and 2MgO · 2.9Al₂O₃ · 6SiO₂ are concrete examples of the modification. While they improve the heat resistance and exalt the mechanical strength, they induce the firing temperature to rise and render the control thereof
5 difficult.

This invention has the effect of enabling the formulated composition to sinter easily, preventing the thermal expansion coefficient from increasing, and decreasing the expansion coefficient copiously.

10 Lanthanum and cerium are commercially available as metals, carbonates, chlorides, nitrates, oxalates, bastnaesite type cerium abrasants, cellulose chloride type cerium abrasants, and bastnaesites (Co, La)(CO₂) besides
15 oxides. They were invariably converted by firing into oxides and could be used similarly. Since chlorides are soluble in water, their formulations require use of ethanol, for example.

Now, this invention will be described below with reference to working examples thereof.

Example 1

20 Raw materials of varying chemical compositions shown in Table 1 were prepared. They were mixed so as to form the composition of cordierite (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂). In this example, a cordierite type composition was obtained by mixing
25 64 parts of Korean kaolin, 10 parts of Motoyamakibushi clay, 12 parts of talc, and 15 parts of basic magnesium carbonate.

Table 1 Chemical composition of raw material used (in weight %)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
Korean kaolin (elutriation)	45.87	0.08	38.01	0.61	0.67	0.22	0.39	0.50	13.99
Motoyamakibushi clay (elutriation)	51.31	0.91	30.71	1.28	0.42	0.22	0.81	0.25	14.13
Talc (Produced in Ohishihashi)	59.76	-	0.29	0.06	0.24	32.86	-	-	6.24
Basic magnesium carabonate	0.05	-	0.05	-	0.21	42.06	0.02		56.43
Kongo kaolin (elutriation)	44.87	-	38.24	0.42	0.08	0.09	0.50	0.83	13.98
Kaerume clay (elutriation)	49.01	-	31.96	1.38	0.14	0.08	2.29	0.54	13.50
Talc	62.68	-	0.98	0.35	0.54	27.73	0.38	0.39	6.96
Mg(OH) ₂	0.04	-	0.09		0.67	65.30	-	-	31.98
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	0.02	-	65.1	0.01	-	-	-	0.29	34.60

A compound, $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, composed of 69.3% of Kongo kaolin, 10.8% of Kaerume clay, 13.0% of talc, and 6.9% of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and a compound, $2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$, composed of 40.4% of Kongo kaolin, 40.4% of Kaerume clay, 5.7% of talc, 5.7% of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and 7.8% of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were formulated.

These compounds were fired in an electric furnace of a SiC quality exothermic element at 1300°C for one hour to synthesize cordierites, pulverized to not more than about 20 meshes with a mechanical mortar, and wet attrited in a hot mill for 24 hours to obtain master samples.

Neat compounds obtained by directly drying the compounds mentioned above were used as master samples.

La_2O_3 (having an assay of 99.98%) was used as lanthanum oxide and CeO_2 (having an assay of 99.9%) as cerium oxide.

Cordierite quality ceramic compositions were obtained by adding these oxides in amounts of 0.01 - 10 arts each to 100 parts of the base component, mixing and attriting them in a hot mill for 24 hours. In the case of neat compounds, the weights of such compounds reduced to a state free from loss of weight by firing were taken as 100 parts.

These powders were each compressed under 750 kg/cm^2 to form a disc measuring 28 mm in diameter and about 3 mm in thickness. The produced discs were placed in an electric furnace of a SiC quality exothermic substance and fired to a prescribed temperature for one hour. The results are shown in Table 2.

Table 2

Sample No.	Base component (in weight %)	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
1	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	La_2O_3 0	1300 = 5	1.9
2	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	0.01	1300 = 5	1.9
3	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	0.25	1250 - 1280	-
4	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	0.5	1250 - 1300	1.7 - 1.8
5	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	0.75	1230 - 1280	-
6	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	1.0	1250 - 1300	1.7
7	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	1.5	1250 - 1300	1.7

Table 2 (continued)

Sample No.	Base component (in weight %)	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	La_2O_3		
8	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	2.0	1230 - 1300	1.7
9	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	2.5	1230 - 1300	1.7
10	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	5.0	1230 - 1300	20
11	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	7.5	1230 - 1300	20 - 21
12	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	10.0	1250 - 1300	21
13	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	15.0	1280 - 1300	25

(Note) In a sample allowing persistent water absorption, the range of firing temperature may be lower than the lower limit thereof.

Then, the results of the addition of CaO_2 to a synthetic substrate are shown in Table 3.

5 The conditions for results of the addition of CeO_2 to synthetic substrates are shown in Table 3. (The conditions for this addition are the same as those in Table 2.).

Table 3

Sample No.	Base component (in weight %)	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	CeO_2		
14	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	0.01	1300 ± 5	1.9
15	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	0.25	1230 - 1290	1.7 - 1.8
16	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	10	1250 - 1280	1.7 - 1.8
17	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	1.5	1230 - 1290	1.7 - 1.8
18	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	5.0	1240 - 1300	1.8 - 1.9
19	13.8 34.8 51.4 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ synthesis)	10.0	1250 - 1300	1.7 - 20

Table 4 shows the results obtained under varying conditions.

Table 4

Sample No.	Base component (in weight %)	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
20	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 7.3 35.3 55.4 ($2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ synthesis)	0	1420 ± 5	21
21	7.3 35.3 55.4 ($2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ synthesis)	La_2O_3 1.5	1280 - 1350	1.9
22	7.3 35.3 55.4 ($2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ synthesis)	CeO_2 1.5	1290 - 1340	20
23	7.3 35.3 55.4 ($2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ synthesis)	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1280 - 1350	19
24	8.0 50.4 41.6 ($2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$)	0	$1400^{\circ}\text{C} \pm 5$	30
25	8.0 50.4 41.6 ($2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$)	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1300 - 1370	28

Table 4 (continued)

Sample No.	Base component (in weight %)	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$			
26	6.5 47.0 46.5 (2MgO · 5.7Al ₂ O ₃ · 9.6SiO ₂)	0	1420 + 5	3.5
27	6.5 47.0 46.5 (2MgO · 5.7Al ₂ O ₃ · 9.6SiO ₂)	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1330 - 1390	3.3
28	9.3 35.3 55.4 (2MgO · 3Al ₂ O ₃ · 8SiO ₂ Neat compounds)	0	1400°C - 5	21
29	9.3 35.3 55.4 (2MgO · 3Al ₂ O ₃ · 8SiO ₂ Neat compounds)	La ₂ O ₃ 1.5	1250 - 1340	20
30	9.3 35.3 55.4 (2MgO · 3Al ₂ O ₃ · 8SiO ₂ Neat compounds)	CeO ₂ 1.5	1270 - 1350	20

Example 2

A base obtained by adding a synthetic mullite (consisting of 26.05% of SiO_2 , 71.06% of Al_2O_3 , 0.72% of Fe_2O_3 , 0.333333% of CaO , 0.13% of MgO , 0.19% of K_2O , and 0.45% of Na_2O and manifesting fire resistance, SK, 38, and thermal expansion coefficient of 0.455% at temperatures in the range of room temperature -1600°C) to the synthetic cordierite, $3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ obtained in Example 1 was tested in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 5.

Table 5

Sample No.	Base component (in weight %)		Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$			
CM-5	95	5	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1280 - 1350	23
CM-10	90	10	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1310 - 1370	23
CM-30	70	30	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1350 - 1400	24

Example 3

Cerium carbonate (a product of Shin-etsu Chemical Industry Co., Ltd. Having an assay of 99.9%) and bastnaesite (yielded in California, containing about 50% of CeO_2 , and showing discernible lines of CeO_2 and $\text{CeLa}_2\text{O}_3\text{F}_2$ in X-ray dispersion) were selected as cerium sources and each added similarly in an amount of 0.1 part to 100 parts of the mullite quality cordierite synthesized from the formula of $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ in Example 1. The produced blends were tested to determine the ranges of firing temperature and the thermal expansion coefficients (room temperature - 960°C). The results were respectively $1280 - 1370^\circ\text{C}$ and 1.9×10^{-6} in the case of cerium carbonate and $1260 - 1320^\circ\text{C}$ and 1.8×10^{-6} in the case of bastnaesite as compared with the data of $1420^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ and 2.1×10^{-5} obtained in the case of a control (omitting the use of the additives).

Example 4

Cordierite ceramic compositions of varying formulas were prepared by following the procedure of Example 1 with necessary modifications to obtain samples for firing. The results are shown in Table 6.

Table 6

Sample symbol	Raw material used	MgO:Al ₂ O ₃ :SiO ₃ (molar ratio)	Firing temperature (°C)	Amount added (%)	Water absorption (%)	Thermal expansion coefficient (room temperature - 960°C, $\times 10^{-6}$)
BCr-11	Kaolin, talc, Al ₂ O ₃	2 : 276 : 5.57	1350	0	8.1	21
BCr-11	Kaolin, talc, Al ₂ O ₃	2 : 276 : 5.57	1350	La ₂ O ₃ 2.0 CeO ₂ 2.0	0.0	1.9
BCr-12	Kaolin, talc, Al ₂ O ₃ , Kaerume clay	2 : 273 : 5.60	1350	0	5.3	1.8
BCr-12	Kaolin, talc, Al ₂ O ₃ , Kaerume clay	2 : 273 : 5.60	1350	La ₂ O ₃ 3.0 CeO ₂ 1.0	0.0	1.7
BCr-13	Kaolin, talc, Mg(OH) ₂	2 : 209 : 5.21	1350	0	8.2	1.7
BCr-13	Kaolin, talc, Mg(OH) ₂	2 : 209 : 5.21	1350	La ₂ O ₃ 1.0 CeO ₂ 1.5	0.0	1.7

Table 6 (continued)

Sample symbol	Raw material used	MgO:Al ₂ O ₃ :SiO ₃ (molar ratio)	Firing temperature (°C)	Amount added (%)	Water absorption (%)	Thermal expansion coefficient (room temperature - 960°C, $\times 10^{-6}$)
BCr-4	Kaolin, talc, Mg(OH) ₂ , Kaerume clay	2 : 298 : 8.05	1350	0	13.2	20
BCr-4	Kaolin, talc, Mg(OH) ₂ , Kaerume clay	2 : 298 : 8.05	1350	La ₂ O ₃ 4.0 CeO ₂ 2.0	0.0	1.9
CT-0	Synthesis (one company)	-	1350	0	5.3	1.8
CT-0	Synthesis (one company)	-	1350	La ₂ O ₃ 4.0 CeO ₂ 4.0	0.2	1.9
C'T-0	Synthesis (eight company)	-	1350	0	9.8	1.9
C'T-0	Synthesis (eight company)	-	1350	La ₂ O ₃ 2.0	0.0	1.8

Example 5

5 The base components having a MgO content, a Al_2O_3 content, and a SiO_2 content deviate from the respective ranges, 5 - 17 weight % 30 - 53 weight %, and 43 - 60 weight %, designated in the Scope of Claim for Patent copiously contained minerals other than the cordierite and mullite minerals and could not be expected to attain stabilization in the property of heat resistance and the thermal expansion.

10 The base components containing lanthanum and cerium in an amount of not more than 0.01 part or in an amount of not less than 10 parts respectively as reduced to oxide were not found substantially to enlarge the scope of firing temperature or improve the property of thermal expansion. Typical
15 compositions demonstrating this fact are shown in Table 7.

Table 7

Sample No.	Base component (in weight %)	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - $960^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}$)
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	La_2O_3		
31	20.0 25.0 55.0	La_2O_3 10	1210 ± 10	27
32	4.5 33.5 62.0	La_2O_3 10	1300 ± 10	35
33	5.0 53.0 42.0	La_2O_3 10	1350 ± 10	39

Example 6

5 A sample obtained by adding 1.5 weight parts of La_2O_3
and 0.30 weight part of $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to a mullite quality
cordierite neat base, $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{SiO}_5$ showed a range of firing
temperature of $1280 - 1370^\circ\text{C}$, a thermal expansion coefficient
of 3.8×10^{-6} (room temperature - 960°C), and a Tc number of
710 $^\circ\text{C}$.

10

Applicant for patent: Keiichi Ishizaka, Director of Agency
of Industrial Technology

15 Designated representative: Inugai, Head of Nagoya Industrial
Technical Experiment Station, Agency of Industrial Technology

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-38371

⑪ Int. Cl.
C 04 B 35/14
35/18

識別記号

庁内整理番号
6375-4G
6375-4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月3日

発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑭ コーデイエライト磁器組成物

名古屋市北区黒川本通り3丁目
60番地

⑯ 特 願 昭55-112846
⑰ 出 願 昭55(1980)8月16日
⑱ 発 明 者 佐野資郎

⑲ 出 願 人 工業技術院長
⑳ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験
所長

明 細 書

1. 発明の名称

コーデイエライト質磁器組成物

2. 特許請求の範囲

1. MgO 5～17重量％、 Al_2O_3 30～53重量％、 SiO_2 43～60重量％よりなる磁器成分100部に対し、焼成によつてランタン酸化物、セリウム酸化物となるもののうちから1種又は2種を選んで20/1～1/10部添加してなるコーデイエライト質磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は焼成が容易で、しかも低膨張率であるコーデイエライト質磁器組成物に関する。

一般にコーデイエライト ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) は広い温度範囲に亘つて、大変低い熱膨張率を示すものであり、急激な温度変化を与えた時の熱衝撃に対しすぐれた抵抗性をもつ。このためコーデイエライト質磁器は、熱交換器のハニカム構造体をはじめ、カマ、ストーブ等の耐火材料、耐火図管材料として広く利用されている。

本発明は上記 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 よりなるコーデイエライト組成物に対し、酸化ランタン、酸化セリウム、又はこれらを組合わせて含有させることによつて、焼成を容易にし、しかも熱膨張係数を一層小さくすることができる。

すなわち、本発明コーデイエライト質磁器は重量％に MgO 5～17％、 Al_2O_3 30～53％、 SiO_2 43～60％よりなる基本成分と、該基本成分100部に対し20/1～1/10部添加含有させたランタン酸化物、セリウム酸化物又はこれらの組合わせからなる。

コーデイエライトはその化学組成に近い配合物をバッチ内にて焼成することにより得られるが、焼結しにくいものである。文献によれば、組成が緻密で吸水性のない良質なコーデイエライト磁器を得るには、焼成温度の範囲を20℃以内程度に狭く保つことが必要であるとされている。しかし焼成温度の範囲を狭く保持することは実施しにくい欠点がある。そこで、コーデイエライトを得るための配合物中に、アルミナ、ジルコニア化合物

(1)

(2)

ヤシロン酸アルミニウム等を加えることにより、上記の欠点を解消している。これらの方法は低温で焼結が得られる利点を有する反面、熱膨張係数がコーデイエライト本来の値より大きくなる欠点をもつた。

一般にはコーデイエライト本来の熱膨張係数より小さい値を得るためにリチウム系の添加剤が用いられているが、アルカリ性で耐火性に乏しく、高温における電気絶縁性が劣化してしまう。

本発明はコーデイエライト組成に対し、希土類が露中現在最も低廉なリンゲン、セリウムの変化物を単独又は二種組合わせて添加することにより、焼結が容易でしかも熱膨張係数を増大することなく、耐火性があり、高温の電気絶縁を低下させないコーデイエライト質磁器が容易に得られる組成物についてであり、所望のコーデイエライト質磁器が得られる。

コーデイエライト磁器はその本来の焼結温度範囲が狭い欠点をカバーするため、現在ほとんどムリト質コーデイエライトの組成にして用いられる

(3)

るをコーデイエライトの組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) となるように混合する。本例では朝鮮カオリン (水ひ物) 64部、木山水筋粘土 (水ひ物) 10部、滑石 (大石機座) 12部、塩基性炭酸マグネシウム 5部を混合し、コーデイエライト系調合物とした。

(5)

ことが多い。例えばコーデイエライトの理論組成である $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ に対して $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 3.7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 4.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.28\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 2.7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.8\text{SiO}_2$ 等である。これらは耐熱性が向上し、機械的強度も大となる反面焼成温度が高くなり制御が困難となる。

本特許はこれらの調合組成に対しては焼結を容易にし、しかも熱膨張係数の増大を防止し、より膨張係数を小さくする効果がある。

ランタン、セリウムは酸化物以外に市販では金属、炭酸塩、塩化物、硫酸塩、シユウ酸塩、バストネサイト系セリウム衍輝材、塩セル系セリウム衍輝材、バストネサイト (Co, La) (CO_2) 等があり、これらは焼成によつていずれも酸化物となす。これらと同様に使用できた。ただし塩化物等は水溶性であるため調合にはユクノール等を使用した。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例ノ

第ノ表に示す化学成分の各原料を用いた、これ

(4)

表1 使用原料の化学成分 (重量%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss
削削カオリン (水ひ物)	45.87	0.08	38.01	0.61	0.67	0.22	0.39	0.50	1.399
本山水鉾粘土 (水ひ物)	51.31	0.91	30.71	1.28	0.42	0.22	0.81	0.25	14.13
滑石 (大石採取)	59.76	—	0.29	0.06	0.24	32.86	—	—	6.24
塩基性炭酸 マグネシウム	0.05	—	0.05	—	0.21	42.06	0.02		56.43
金剛カオリン (水ひ物)	44.87	—	38.24	0.42	0.08	0.09	0.50	0.83	1.398
珪日粘土 (水ひ物)	49.01	—	31.96	1.38	0.14	0.08	2.29	0.54	1.350
滑石	62.68	—	0.98	0.35	0.54	27.73	0.38	0.39	6.96
Mg(OH) ₂	0.04	—	0.09		0.67	63.30	—	—	31.98
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	0.02	—	65.1	0.01	—	—	—	0.29	34.60

(6)

また金剛カオリン69.3%、珪日粘土10.8%、
滑石30%、Mg(OH)₂ 6.9%の2MgO ·
3Al₂O₃ · 8SiO₂、金剛カオリン40.4%、珪日
粘土40.4%、滑石5.7%、Mg(OH)₂ 5.7%、
Al₂O₃ · 3H₂O 7.8%の2MgO · 5Al₂O₃ · 7SiO₂
の割合を行つた。

これらは1300℃、1hr、SiC質発熱体
電気炉で焼成してコーダイエライトを合成し、概
破乳鉢で約20メッシュ以下としたものをボツ
トル中で24hr 湿式摩砕して基本試料とした。
一方前記割合のまま乾燥した生混合物と
しての不純物も準備した。

フッタン酸化物としてLa₂O₃ (純度99.99%)、
セリウム酸化物としてCeO₂ (純度99.9%)を用
いた。

これらは該基礎成分100部に対し0.01~10
部添加して、ボツトル中で24hr 混合摩砕し、
コーダイエライト組織組成物を得た。生混合物の
場合は、その焼成減量のなひ状態物とした重量を
もつて100部とした。

これらの粉末を750℃で加圧して直径28mm、
厚さ約3mmの円板で成形し、SiC質発熱体電気炉
内に入れ、所定の温度に1hr 焼成した。結果は第
2表に示す。

表4の28

(7)

(8)

第2表

試 序 号	基本成分(重量%) MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	添加物(重量部) La ₂ O ₃	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~900°C ×10 ⁻⁶)
1	$\frac{138}{2}\text{MgO} \cdot \frac{348}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{514}{2}\text{SiO}_2$ (合成物)	0	1300±5	1.9
2	"	0.01	"	"
3	"	0.25	1250~1280	—
4	"	0.5	1250~1300	1.7~1.8
5	"	0.75	1230~1280	—
6	"	1.0	1250~1300	1.7
7	"	1.5	"	"
8	"	2.0	1230~1300	"
9	"	2.5	"	"
10	"	5.0	"	2.0
11	"	7.5	"	2.0~2.1
12	"	10.0	1250~1300	2.1
13	"	15.0	1280~1300	2.5

(注) 吸水率を測ずるものにあつては焼成温度範囲はその下限より更に低くてもよい。

焼成温度範囲は吸水率0.02%以下を示す温度である。

次にCO₂の合成素地に対しての添加の結果を第3表に示す。(条外は第2表に同じ)

第3表

試料 No.	基礎成分 (重量%) MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	添加物 (重量%) CeO ₂	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C) ×10 ⁻⁶
14	$\frac{13.8}{2}\text{MgO} \cdot \frac{34.8}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{55.4}{2}\text{SiO}_2$ (合成物)	0.1	1300±5	1.9
15	"	0.25	1230~1290	1.7~1.8
16	"	1.0	1250~1280	"
17	"	1.5	1230~1290	"
18	"	5.0	1240~1300	1.8~1.9
19	"	10.0	1250~1300	1.7~2.0

第4表は種々の条件の場合の結果を示す。

第4表

試料 No.	基礎成分 (重量%) MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	添加物 (重量%)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C) ×10 ⁻⁶
20	$\frac{7.3}{2}\text{MgO} \cdot \frac{35.3}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{55.4}{2}\text{SiO}_2$ (合成物)	0	1420±5	21
21	"	La ₂ O ₃ 1.5	1280~1350	1.9
22	"	CeO ₂ 1.5	1290~1340	2.0
23	"	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1280~1350	1.9
24	$\frac{8.0}{2}\text{MgO} \cdot \frac{50.4}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{41.6}{2}\text{SiO}_2$	0	1400°C±5	3.0
25	"	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1300~1370	2.8
26	$\frac{6.5}{2}\text{MgO} \cdot \frac{47.0}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{46.5}{2}\text{SiO}_2$	0	1420±5	3.5
27	"	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1330~1370	3.3
28	$\frac{9.3}{2}\text{MgO} \cdot \frac{35.3}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{55.4}{2}\text{SiO}_2$ (生鋼台)	0	1400°C±5	21
29	"	La ₂ O ₃ 1.5	1250~1340	2.0
30	"	CeO ₂ 1.5	1270~1350	2.0

実施例2

実施例1の $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ の合成コ・

ダイコライトに対し、合成ムライト (SiO_2 24.05%、

Al_2O_3 71.04%、 Fe_2O_3 0.72%、 CaO

0.33%、 MgO 0.13%、 K_2O 0.19%、 Na_2O

0.45%、耐火度SK35番以上、室温〜1000

°Cの熱膨張率0.455%)を添加した溶融につい

て同様の試験を行った。結果を第5表に示す。

03

第5表

試料番号	基 底 調 合 (重量%)		添加物 (重量部)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温〜260°C ×10 ⁻⁶)
	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$			
CM-5	95	5	La_2O_3 275 CeO 275	1280~1350	23
CM-10	90	10	*	1310~1370	*
CM-30	70	30	*	1350~1400	24

04

実施例 3

セリウムとして炭酸セリウム（高純化学製純度
99.9%）とバストネサイト（カルフォルニア産、
約50% CeO_2 含有、X線的に CeO_2 と CeLa_2O_7 の
線が可定される）を使用し、実施例1の $2\text{MgO} \cdot$
 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ の割合から合成されたエリイト質
コーダイエライト100部に対し、同様にして夫
々0.1部添加し、焼成温度範囲と熱膨張係数（空
温～960℃）を求めた結果、無添加の焼成温度
範囲1420℃±5℃、熱膨張係数 2×10^{-5}
に対し、炭酸セリウムは1280～1370℃、
 1.9×10^{-6} 、バストネサイトは1260～
1320℃、 1.8×10^{-6} を示した。

実施例 4

各種の割合によるコーダイエライト母体組成物
を、実施例1に準じて調製して焼成試験体を作成し
た。結果を第6表に示す。

05

第6表

試験記号	使用原料	$\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (モル比)	焼成温度 (℃)	添加物 (部)	吸水率 (%)	熱膨張係数 (空温～960℃) ($\times 10^{-6}$)
BCr-1/1	カオリン 石 Al_2O_3	2:276:557	1350	0	2.1	2.1
"	"	"	1350	La_2O_3 20 CeO_2 20	0.0	1.9
BCr-1/2	カオリン 石 Al_2O_3 純白粘土	2:273:560	"	0	5.3	1.8
"	"	"	"	La_2O_3 30 CeO_2 10	0.0	1.7
BCr-1/3	カオリン 石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	2:209:521	"	0	2.2	1.7
"	"	"	"	La_2O_3 10 CeO_2 1.5	0.0	1.7
BCr-4	カオリン 石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 純白粘土	2:298:205	"	0	13.2	2.0
"	"	"	"	La_2O_3 40 CeO_2 20	0.0	1.9
CT-0	TM(合成品) (1社)	—	"	0	5.3	1.8
"	"	—	"	La_2O_3 40 CeO_2 40	0.2	1.9
CT-0	(8社)	—	"	0	9.8	1.9
"	"	—	"	La_2O_3 20	0.0	1.8

06

実施例5

特許請求の範囲に記載の MgO 5~7重量%、 Al_2O_3 30~53重量%、 SiO_2 43~60重量%の範囲に入らぬ基礎成分はユーダイエライト、ムソイトの鉱物以外の鉱物が多くなり、耐熱性と熱膨張の安定化は望まれない。

一方添加するランタン、セリウムは酸化物に換算して0.0/部より少ない場合又は1.0部より多い場合ともにほとんど焼成温度範囲の拡大と熱膨張性に対する改善がみられない。一例を第7表に示す。

07

第7表

試 本 No	基 礎 成 分 (重量%)			添 加 物 (重量部)	焼 成 温 度 範 囲 (°C)	熱 膨 張 係 数 (室温~960°C $\times 10^{-6}$)
	MgO	Al_2O_3	SiO_2			
31	20.0	25.0	55.0	La_2O_3 1.0	1210 \pm 10	27
32	4.5	33.5	62.0	"	1300 \pm 10	35
33	5.0	53.0	42.0	"	1350 \pm 10	39

08

実施例 6

$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ であるムライト
質コーダイエライト生端地に La_2O_3 の重量部
と $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の重量部を添加したもの
は焼成温度範囲 $280 \sim 370^\circ\text{C}$ 、熱膨張係
数 3.5×10^{-6} (室温 $\sim 960^\circ\text{C}$)、 Tc 値
 710°C を示した。

特許出願人 工業技術院長 石坂 敏一

指定代理人 工業技術院名義工業技術試験所

大 創

